

EV591016324US

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

31 MAY 2005

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/060855 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C07C 235/10

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de  
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 58, rue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003475

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

25 novembre 2003 (25.11.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/15115 2 décembre 2002 (02.12.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];  
Avenue Ramboz, Boîte postale 33, F-69192 Saint-Fons  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BOUR-  
GEOIS, Damien [FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003  
Lyon (FR). GALLAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 145,  
cours du Docteur Long, F-69003 Lyon (FR). DIDILLON,  
Blaise [FR/FR]; 11, impasse des Glycines, F-69340  
Francheville (FR). MARION, Philippe [FR/FR]; 140,  
route du Buye, F-69390 Vernaison (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD OF PRODUCING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY-UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHY-  
LENIQUE(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrocyanation of ethylenically-unsaturated organic compounds into com-  
pounds comprising at least one nitrile function. More specifically, the invention relates to a method for the hydrocyanation of a  
hydrocarbon compound comprising at least one ethylenic unsaturation by means of a reaction in a liquid medium with hydrogen  
cyanide in the presence of a catalyst comprising a metallic element which is selected from transition metals and an organophospho-  
rus ligand. The invention is characterised in that the organophosphorus ligand is a monodentate organophosphorus compound. The  
invention is particularly suitable for the synthesis of adiponitrile from butadiene.(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en  
composés comprenant au moins une fonction nitrile. La présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hy-  
drocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence  
d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en  
ce que le ligand organophosphoré est un composé organophosphoré monodentate. La présente invention est notamment utile pour la  
synthèse de l'adiponitrile à partir du butadiène.

WO 2004/060855 A1

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C235/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) page 7 -page 11; claims 1-17 ---	1
A	WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL); LE) 16 November 1995 (1995-11-16) page 2, line 28 - line 31; claims 1,14; figures 1-4 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2004

Date of mailing of the international search report

26/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FI/03475

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 May 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP001009251 ISSN: 0570-0833 the whole document	1
A	WO 01/21580 A (DU PONT) 29 March 2001 (2001-03-29) claims 1-20	1
E	DE 101 40 083 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 27 February 2003 (2003-02-27) page 8, line 50; claims 1-8,12	1
A	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 August 1977 (1977-08-12) cited in the application claim 1	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 03/03475

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1 AT 258183 T DE 50101350 D1 EP 1201675 A1 JP 2002193987 A US 2002111487 A1	08-05-2002 15-02-2004 26-02-2004 02-05-2002 10-07-2002 15-08-2002
WO 9530680	A	16-11-1995	BE 1008343 A3 AU 2375395 A CA 2189569 A1 CN 1151745 A EP 0758338 A1 JP 9512817 T WO 9530680 A1 US 5817848 A	02-04-1996 29-11-1995 16-11-1995 11-06-1997 19-02-1997 22-12-1997 16-11-1995 06-10-1998
WO 0121580	A	29-03-2001	BR 0014567 A CA 2384328 A1 CN 1374942 T EP 1214290 A1 JP 2003509487 T WO 0121580 A1 US 2003023110 A1	18-06-2002 29-03-2001 16-10-2002 19-06-2002 11-03-2003 29-03-2001 30-01-2003
DE 10140083	A	27-02-2003	DE 10140083 A1 WO 03016320 A1	27-02-2003 27-02-2003
FR 2338253	A	12-08-1977	FR 2338253 A1 BE 850301 A1 BR 7700171 A CA 1082736 A1 DE 2700904 A1 ES 454971 A1 GB 1542824 A IT 1083151 B JP 1170710 C JP 52116418 A JP 57061270 B NL 7700262 A ,B, SU 677650 A3 US 4087452 A	12-08-1977 12-07-1977 06-09-1977 29-07-1980 14-07-1977 01-12-1978 28-03-1979 21-05-1985 17-10-1983 29-09-1977 23-12-1982 15-07-1977 30-07-1979 02-05-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/03475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C235/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie \* Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents

no. des revendications visées

A

EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH)  
2 mai 2002 (2002-05-02)  
page 7 -page 11; revendications 1-17

1

A

WO 95/30680 A (DSM NV ;KAMER PAULUS  
CLEMENS JOZEF (NL); KRANENBURG MIRKO (NL);  
LE) 16 novembre 1995 (1995-11-16)  
page 2, ligne 28 - ligne 31;  
revendications 1,14; figures 1-4

1

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 avr11 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Rufet, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 03/03475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents

no. des revendications visées

A SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS  
FOR THE RHODIUM-CATALYZED  
ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL  
OCTENES"  
ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION,  
VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE,  
vol. 40, no. 9, 4 mai 2001 (2001-05-04),  
pages 1696-1698, XP001009251  
ISSN: 0570-0833  
le document en entier

1

A WO 01/21580 A (DU PONT)  
29 mars 2001 (2001-03-29)  
revendications 1-20

1

E DE 101 40 083 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH)  
27 février 2003 (2003-02-27)  
page 8, ligne 50; revendications 1-8,12

1

A FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND)  
12 août 1977 (1977-08-12)  
cité dans la demande  
revendication 1

1

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-4,6-24 toutes partiellement

Les revendications 1-4,6-24 présentes ont trait à une très grande variété de procédés. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces procédés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux procédés ayant un ligand organophosphoré selon la formule générale (I) de la revendication 1 dans laquelle:

X3 ne représente pas une liaison covalente et L représente un radical divalent aromatique.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  internationale n°  
T/FR 03/03475

## **Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2(a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
  
2. ☒ Les revendications n<sup>os</sup> 1-4,6-24 toutes partiellement se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
  
3. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

## **Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
  
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>
  
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande Internationale N°

PCT/FR 03/075

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
			AT 258183 T	15-02-2004
			DE 50101350 D1	26-02-2004
			EP 1201675 A1	02-05-2002
			JP 2002193987 A	10-07-2002
			US 2002111487 A1	15-08-2002
WO 9530680	A	16-11-1995	BE 1008343 A3	02-04-1996
			AU 2375395 A	29-11-1995
			CA 2189569 A1	16-11-1995
			CN 1151745 A	11-06-1997
			EP 0758338 A1	19-02-1997
			JP 9512817 T	22-12-1997
			WO 9530680 A1	16-11-1995
			US 5817848 A	06-10-1998
WO 0121580	A	29-03-2001	BR 0014567 A	18-06-2002
			CA 2384328 A1	29-03-2001
			CN 1374942 T	16-10-2002
			EP 1214290 A1	19-06-2002
			JP 2003509487 T	11-03-2003
			WO 0121580 A1	29-03-2001
DE 10140083	A	27-02-2003	US 2003023110 A1	30-01-2003
DE 10140083	A	27-02-2003	DE 10140083 A1	27-02-2003
			WO 03016320 A1	27-02-2003
FR 2338253	A	12-08-1977	FR 2338253 A1	12-08-1977
			BE 850301 A1	12-07-1977
			BR 7700171 A	06-09-1977
			CA 1082736 A1	29-07-1980
			DE 2700904 A1	14-07-1977
			ES 454971 A1	01-12-1978
			GB 1542824 A	28-03-1979
			IT 1083151 B	21-05-1985
			JP 1170710 C	17-10-1983
			JP 52116418 A	29-09-1977
			JP 57061270 B	23-12-1982
			NL 7700262 A , B,	15-07-1977
			SU 677650 A3	30-07-1979
			US 4087452 A	02-05-1978